

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift  
①① DE 39 21 145 A 1

②① Aktenzeichen: P 39 21 145.2  
②② Anmeldetag: 28. 6. 89  
④③ Offenlegungstag: 10. 1. 91

⑤① Int. Cl. 5:  
**C14C 11/00**  
C 09 D 7/12  
// B01J 13/02,  
C09D 101/18, 133/00,  
175/04, 109/00

DE 39 21 145 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Will, Helmut, 6719 Bobenheim, DE; Hoffmann,  
Dietrich, 6701 Rödersheim-Gronau, DE

⑤④ Verfahren zum Mattieren von Lederoberflächen

Verfahren zum Mattieren von Lederoberflächen durch Auftragen von üblichen Beschichtungsmitteln, die in Form von Lösungen in einem organischen Lösemittel oder in Form von wäßrigen Dispersionen vorliegen und die jeweils Mikrokapseln als Mattierungsmittel enthalten sowie Verwendung von Mikrokapseln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 bis 50  $\mu\text{m}$  als Mattierungsmittel in Grundierungen und/oder Appreturen zum Zurichten von Leder.

DE 39 21 145 A 1

## Beschreibung

Außer Naturleder und hochglänzende Lederoberflächen haben auch mattierte Leder eine wirtschaftliche Bedeutung. Solche mattierte Lederoberflächen werden beispielsweise durch Beschichten der Oberflächen mit Beschichtungsmitteln erhalten, die mindestens ein Bindemittel und ein feinteiliges Pigment oder einen feinteiligen Füllstoff enthalten. Derartige Beschichtungsmittel enthalten Kasein oder Polymerdispersionen als Bindemittel und gefällte Kieselsäure, Clay oder verschiedene anorganische Pigmente als Mattierungsmittel. Lederoberflächen, die mit diesen Präparationen mattiert wurden, zeigen bei Beanspruchung der Lederfläche eine Glättung mit entsprechender Glanzzunahme. Je länger und je stärker die Lederoberfläche, beispielsweise durch Reiben oder Stoßen beansprucht wird, um so glänzender wird das Leder, so daß der eigentlich gewünschte Mattierungseffekt verlorenght.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Mattieren von Lederoberflächen zur Verfügung zu stellen, bei dem man mattierte Lederoberflächen erhält, die auch bei einer mechanischen Beanspruchung der Lederoberfläche erhalten bleibt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zum Mattieren von Lederoberflächen durch Auftragen von Beschichtungsmitteln, die in Form von Lösungen in einem organischen Lösemittel oder in Form von wäßrigen Dispersionen vorliegen und die jeweils ein Mattierungsmittel enthalten, auf die Lederoberfläche und Trocknen der so behandelten Leder, wenn man als Mattierungsmittel Mikrokapseln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 bis 50 µm einsetzt. Wird das so zugeriichtete Leder mechanisch beansprucht, beispielsweise poliert, glanzgestoßen oder auch nur benutzt, so bleibt der Mattierungseffekt überraschenderweise erhalten. Gleichzeitig wird mit der erfindungsgemäßen Mattierung von Lederoberflächen eine egalere, gefüllte Lederoberfläche erreicht.

Geeignete Beschichtungsmittel für die Grundierung und Appretur von Lederoberflächen sind bekannt, vgl. beispielsweise Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1960, Seiten 577 bis 585. Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen sämtliche, für die Lederzurichtung gebräuchlichen Beschichtungsmittel in Betracht. Die Beschichtungsmittel können das Bindemittel beispielsweise gelöst in einem organischen Lösemittel oder in Form von wäßrigen Dispersionen enthalten.

Zu den wichtigsten Beschichtungsmitteln, die gelöst in einem organischen Lösemittel angewendet werden, gehört hoch- und mittelviskose Kollodiumwolle. Meistens werden diese Produkte mit den dafür üblichen Weichmachern eingesetzt. Als Lösemittel verwendet man Alkohole oder Mischungen von Alkoholen wie sie üblicherweise für Nitrocelluloselacke eingesetzt werden.

Geeignete wäßrige Dispersionen, die den Binder des Beschichtungsmittels darstellen, sind beispielsweise Polyacrylat-, Polyurethan- und Butadienpolymerisat-Dispersionen. Geeignete Produkte dieser Art werden beispielsweise in der US-PS 37 36 475 und in der EP-PS 0 100 493 beschrieben. Geeignete Polyacrylat-Dispersionen sind beispielsweise durch Copolymerisieren von C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren erhältlich. Die Copolymerisate enthalten beispielsweise 30 bis 98 Gew.-% eines Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure, 1 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, bevorzugt Acrylsäure oder Methacrylsäure und ggf. zur Ergänzung auf 100 Gew.-%, mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylacetat und/oder Styrol. Geeignet sind außerdem Copolymerisate die 50 bis 90 Gew.-% Vinylidenchlorid und 10 bis 50 Gew.-% eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure und ggf. 0 bis 5 Gew.-% N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid und ggf. bis zu 5 Gew.-% Acrylamid oder Methacrylamid einpolymerisiert enthalten. Geeignete Bindemittel können auch aus Copolymerisaten mit einem überwiegenden Anteil an einpolymerisiertem Vinylchlorid bestehen, z.B. aus 75 bis 85 Gew.-% Vinylchlorid und 15 bis 25 Gew.-% eines Acrylsäureesters, vorzugsweise Acrylsäuremethylester. Geeignete Polymerisatbindemittel sind auch wäßrige ionomere Polyester-Polyurethan-Dispersionen, wie sie unter der Handelsbezeichnung ASTACIN-Finish PUD bekannt sind, Polyester-Polyurethan-Dispersionen sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von Polyesterolen aus Adipinsäure und einem oder mehreren aliphatischen Diolen, wie Hexandiol und Neopentylglykol, und Polyurethanen aus aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten, wie Hexamethylen-diisocyanat oder Toluylendiisocyanat, mit einem aliphatischen Diol, wie Butandiol-1,4.

Als Bindemittel in Beschichtungsmitteln kann man außerdem 8 bis 25 gew.-%ige wäßrige oder kolloidale Lösungen von Kasein einsetzen. Sämtliche Beschichtungsmittel können die üblichen bekannten Zusätze enthalten, beispielsweise sulfoniertes Ricinusöl, kationisch emulgiertes Erdnußöl, Monatanwachse-mulsionen, Polyglykolether und ggf. Pigmente.

Erfindungsgemäß enthalten die herkömmlichen Beschichtungsmittel, die entweder zum Grundieren und/oder Appretieren von Lederoberflächen verwendet werden, als Mattierungsmittel Mikrokapseln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 bis 50 µm. Die Mikrokapseln können entweder aus Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensaten bestehen oder diese Kondensate als Wandmaterial und als Kernmaterial Kohlenwasserstofföle enthalten. Für das Mattieren von Lederoberflächen verwendet man vorzugsweise Mikrokapseln, deren Wandmaterial aus einem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt und dessen Kernmaterial aus mindestens einem Kohlenwasserstofföl besteht. Produkte dieser Art sind beispielsweise aus der US-PS 30 16 308 und der EP-PS 0 026 914 bekannt. Nach dem Verfahren der EP-PS 00 26 914 werden Mikrokapseln durch Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylestern in Wasser, in dem ein festes, flüssiges oder gasförmiges, im wesentlichen wasserunlösliches, den Kapselkern bildendes Material dispergiert ist, in Gegenwart von speziellen sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisaten bei pH-Werten von 3 bis 6,5 und Temperaturen von 20 bis 100°C hergestellt. Als Kernmaterial für die gemäß Erfindung einzusetzenden Mattierungsmittel verwendet man Kohlenwasserstofföle, z.B. Dodezylbenzol, Diisopropyl-naphthal, Chlorparaffin oder Kerosin.

Diese Kohlenwasserstofföle können ggf. noch Duftstoffe, Farbstoffe, Silikonöle, Wachse, Antioxidantien, Fungizide, UV-Absorber oder Mischungen mehrerer Substanzen enthalten. Der mittlere Teilchendurchmesser der Mikrokapseln beträgt 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 10  $\mu\text{m}$ . Die Mikrokapseln können in Form einer wäßrigen Dispersion oder auch als Pulver mit dem Beschichtungsmittel gemischt werden. Die Beschichtungsmittel enthalten, bezogen auf die Feststoffe, 0,5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% an Mikrokapseln.

Die Mattierung von Lederoberflächen erfolgt in an sich üblicher Weise durch ein- oder mehrmaliges Auftragen von Beschichtungsmitteln, die Mikrokapseln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 bis 50  $\mu\text{m}$  enthalten. Unter Beschichtungsmittel sollen in diesem Zusammenhang sowohl Grundierungen als auch Appreturen zum Zurichten von Leder verstanden werden. Die Beschichtungsmittel werden ein- oder mehrmals auf die Lederoberfläche aufgetragen, z.B. durch Spritzen, Gießen, Plüschern oder Drucken. Bevorzugt erfolgt der Auftrag der Beschichtungsmittel durch Spritzen. Nach jedem Auftrag der mikrokapselhaltigen Beschichtungsmittel wird das Leder getrocknet. Die Trocknungstemperaturen betragen 30 bis 100 °C. Die auf die Lederoberfläche aufgetragenen Feststoffmengen betragen 10 bis 100 g pro  $\text{m}^2$ . Die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsmittel können gegebenenfalls noch gefällte Kieselsäure, China Clay oder Titandioxid oder Mischungen der genannten Stoffe oder andere Pigmente enthalten.

Die Verwendung von Mikrokapseln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 bis 50  $\mu\text{m}$  als Mattierungsmittel in Grundierungen und/oder Appreturen zum Zurichten von Leder ergibt in allen Fällen nach dem Verdunsten der Lösemittel bzw. Dispergiermittel eine matte Oberfläche. Diese Anwendung von Mikrokapseln ist nicht nur für die Mattierung von Lederoberflächen geeignet, sondern kann auch beim Beschichten von anderen Materialien, wie Papier, Textilien, Holz, Mineralien, Metallen oder Kunststoffen erreicht werden. Bei der Mattierung von Leder verfährt man vorzugsweise so, daß die für die Grundierung und für die Appretur jeweils verwendeten Beschichtungsmittel Mikrokapseln enthalten.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

Eine handelsübliche 40%ige Mikrokapseldispersion (hergestellt nach der in Beispiel 1 der EP-PS 0 026 014 gegebenen Vorschrift durch Verkapseln von Dodezylbenzol als alleiniges Kernmaterial und eines Melamin-Formaldehyd-Kondensats als Wandmaterial) wird in ein Gemisch aus 100 Teilen einer Pigment-Dispersion des Typs LEPTON Black, 150 Teilen einer Polyacrylat-Dispersion des Typs LEPTON Binder SD und 50 Teilen einer Polyacrylat-Dispersion des Typs CORIAL Grund OHN eingetragen und durch Zugabe von 600 Teilen Wasser und 50 Teilen einer Nitrocellulose Emulsion des Typs CORIAL EM-Finish versetzt. Die so erhaltene Beschichtungsmittelmischung wird mit Hilfe einer Spritzpistole bei der Lederzurichtung einmal in einer und bei einer Wiederholung mit einem anderen Ledersubstrat in 3 Schichten aufgebracht. Der Mattierungseffekt stellt sich in beiden Fällen sofort nach dem Verdunsten der Lösemittel ein, ist dauerhaft und kann durch Reiben nicht beseitigt werden.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man die Menge der als Mattierungsmittel eingesetzten 40-%igen Mikrokapseldispersion auf 100 Teile erhöht. Nach dem Trocknen der Beschichtungsmittel erhält man den in Beispiel 1 beschriebenen Mattierungseffekt, der jedoch aufgrund der höheren Menge an Mikrokapseldispersion stärker ausfällt.

#### Beispiel 3

Man stellt zunächst eine Grundierung aus folgenden Komponenten her:

100 Teile Pigmentdispersion des Typs LEPTON Schwarz,  
30 Teile einer Wachsdispersion des Typs LEPTON Wachs A,  
445 Teile Wasser,  
222 Teile einer Polyacrylat Dispersion des Typs LEPTON Binder SD,  
80 Teile einer Polyacrylat Dispersion des Typs CORIAL Grund OHN,  
50 Teile einer Nitrocelluloseemulsion vom Typ CORIAL EM-Finish G und  
75 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Mikrokapseldispersion.

Das so erhaltene Beschichtungsmittel wird mit Hilfe einer Spritzpistole auf eine Lederoberfläche aufgebracht und bei 70°C gebügelt (50 bar). Das Auftragen der beschriebenen Beschichtungsmittelmischung und das Bügeln wird noch einmal wiederholt. Die so auf der Lederoberfläche erhaltene Grundierung wird anschließend mit einer Appretur überzogen, die aus 100 Teilen einer Nitrocellulose-Emulsion vom Typ CDRIAL EM-Finish LS, Teilen Wasser und 10 Teilen der in Beispiel 1 beschriebenen 40%igen Mikrokapseldispersion besteht. Der bereits durch die Grundierung erhaltene Matteffekt wird durch die anschließende Appretur mit der Mikrokapsel enthaltenden Nitrocellulose-Emulsion noch verstärkt.

Grundierungen, die mit Beschichtungsmitteln erhältlich sind, die keine Mikrokapseln haben aber anschließend mit einer mikrokapselhaltigen Appretur überzogen werden, geben ebenfalls hervorragende Matteffekte. Sofern die Mikrokapseln in der Grundierung liegen und die darüber geschichtete Appretur keine Mikrokapseln enthält, ist der Matteffekt nicht so ausgeprägt.

Prüfungen auf dem Lederprüfgerät Flexometer JUP 20 (Bally) haben im trockenen Zustand bei 50 000



DE 39 21 145 A1

Knicken und im nassen Zustand bei 20 000 Knicken keinen sonst üblichen Graubuch gezeigt.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Mattieren von Lederoberflächen durch Auftragen von Beschichtungsmitteln, die in Form von Lösungen in einem organischen Lösemittel oder in Form von wäßrigen Dispersionen vorliegen und die jeweils ein Mattierungsmittel enthalten, auf die Lederoberfläche und Trocknen der so behandelten Leder, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Mattierungsmittel Mikrokapseln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 bis 50 µm einsetzt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wandmaterial der Mikrokapseln aus Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensaten besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln als Kernmaterial Kohlenwasserstofföle enthalten, die gegebenenfalls Duftstoffe, Farbstoffe, Silikonöle, Wachse, Antioxidantien, Fungizide, UV-Absorber oder Mischungen davon enthalten.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel, bezogen auf Feststoffe, 0,5 bis 20 Gew.-% Mikrokapseln enthalten.
5. Verwendung von Mikrokapseln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 bis 50 µm als Mattierungsmittel in Grundierungen und/oder Appreturen zum Zurichten von Leder.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65